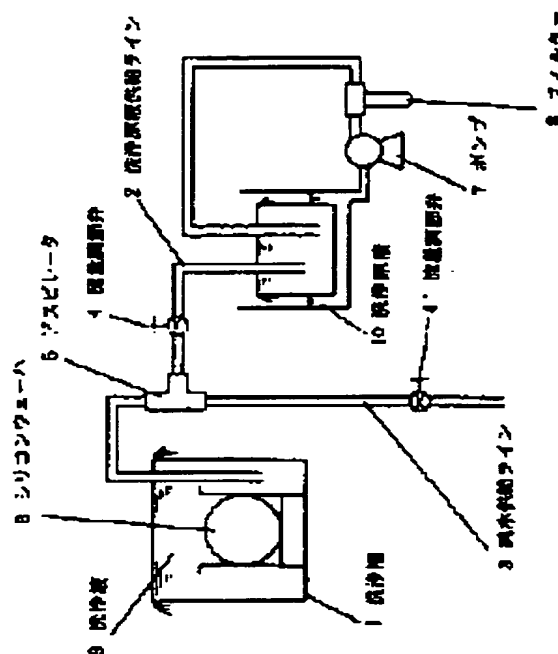




☐ Include in patent order

MicroPatent® Worldwide PatSearch: Record 3 of 3



Family Lookup

JP03190130

CLEANING PROCESS OF SEMICONDUCTOR AND DEVICE THEREFOR

KOMATSU DENSHI KINZOKU KK

Inventor(s): ;FUKUSHIMA TAKASHI ;TAKEUCHI KENICHI ;SATO ICHIRO ;MAEDA MASAHIKO

Application No. 01327362 , Filed 19891219 , Published 19910820

Abstract:

PURPOSE: To clean up the pollutants such as particles, metallic impurities etc., on the surface by removing the topmost layer only without entirely removing the even oxide film formed on the silicon wafer surface by using a fluoric acid solution in specific wt.% of pure water and fluoric acid as for a cleaning solution.

CONSTITUTION: Within a wet cleaning process of a semiconductor, fluoric acid solution comprising 10^3 [pure water (H_2O)/fluoric acid (HF)] 10^7 (wt.%) is used as for a cleaning solution and then a silicon wafer 6 cleaned up for five minutes is washed and dried up. Consequently, the higher cleaning effect of particles on the silicon wafer and the surface metal

concentration than the conventional effect can be achieved, that is, the best quality can be attained by using pure water (H_2O)/fluoric acid (HF)= 10^5 .

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

Int'l Class: H01L021304

MicroPatent Reference Number: 001231025

COPYRIGHT: (C) JPO



PatentWeb
Home



Edit
Search



Return to
Patent List



Previous
Patent



Help

For further information, please contact:
Technical Support | Billing | Sales | General Information

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2713787号

(45) 発行日 平成10年(1998) 2月16日

(24) 登録日 平成 9 年(1997)10月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/304	3 4 1		H 0 1 L 21/304	3 4 1 L
21/306			21/306	D

請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平1-327362

(22) 出願日 平成 1 年(1989)12月19日

(65) 公開番号 特開平3-190130

(43) 公開日 平成 3 年(1991) 8 月20日

審判番号 平7-397

(73) 特許権者 999999999

コマツ電子金属 株式会社
神奈川県平▲塚▼市四之宮2612

(72) 発明者 福島 隆
宮崎県宮崎市本郷南方4530-10

(72) 発明者 竹内 憲一
宮崎県宮崎市新別府町蘭田107

(72) 発明者 佐藤 一郎
宮崎県宮崎市大淀4丁目5-3

(72) 発明者 前田 正彦
宮崎県宮崎市池内町陀羅追912-1

(74) 代理人 弁理士 八木田 茂 (外2名)

合議体

審判長 小林 武

審判官 真々田 忠博

審判官 松田 悠子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体の湿式洗浄方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面酸化膜層を有する半導体ウエハを $10^3 \leq [\text{純水 (H}_2\text{O)} / \text{弗酸 (HF)}] \leq 10^6$ (重量比) で成る弗酸水溶液で処理し、均質な不純物を含まない酸化膜を残存させることを特徴とする半導体の湿式洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、半導体の洗浄技術に係り、特に弗酸溶液による洗浄方法に関する。

【従来の技術】

従来より、半導体の湿式洗浄には、弗酸洗浄液もしくは、過酸化水素にアンモニア、硫酸あるいは塩酸を加えた洗浄液に、半導体ウエハを浸漬して汚染物を分解除去し、その後、純水によりすすぎを行なうという方法が採用されている。

2

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、半導体素子の集積度の向上に伴って、従来では問題とならなかった、ごくわずかの汚染でも素子の物性に大きな影響を与えるようになってきたため、半導体製造工程内の洗浄上の半導体素材表面の清浄度が一段と厳しく要求されるようになりつつある。半導体素子表面の汚染の中には、通常パーティクルと呼ばれる、物理的残留不純物による汚染と、物理的、光学的には観察できない金属不純物による汚染などがあるが、従来の技術では要求される清浄度を、半導体ウエハに与えるまでにはいたっていない。

弗酸を含む溶液を用いた洗浄では、第7図に示すように実線境界にして、被洗浄物であるシリコンウエハの表面状態は親水域と疎水域に分けられる。従来の技術では表面酸化膜層に取り込まれた金属を除去するためには、

(2)

3

この疎水域における洗浄処理が有効とされてきた。しかしながら、疎水域で上がったシリコンウエハは、活性なSi表面を形成しており、容易に帯電し、空気に触れると空気中のパーティクルを多量に付着させる結果となる。

また、過酸化水素を含む洗浄液を用いた洗浄では、反対に酸化膜を形成することにより活性なSi表面を覆い、パーティクルの付着を防ぐことはできるが酸化膜形成時に金属不純物を取り込んでしまうという危険があつた。いずれの方法であつても、また両者の組み合わせたものでも、低パーティクル化と金属不純物の低濃度化とを両立するのは難しかった。

なお、弗酸及び硝酸を同時に用いる洗浄技術では、特開昭64-77130号公報に開示されるものがあるが、この方法では、一旦弗酸により除かれたシリコン表面の金属等の汚染物が、硝酸によるシリコン酸化膜の形成時に、この酸化膜表面に再吸着する危険がある。

本発明は極く薄いHF水溶液を使用して、表面酸化膜層を徐々にエッチングし、該酸化膜中の金属不純物及びその層を分解除去することにより残存の不純物が存在しない、より薄膜からなる酸化膜層を残すことによつて親水性を維持することができ、よつてパーティクルの付着を抑えることを目的としている。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、以上のような従来洗浄技術での問題点を解決するものであり、本発明の技術的構成は表面酸化膜層を有する半導体ウエハを $10^3 \leq$ 〔純水(H₂O)/弗酸(HF)] $\leq 10^6$ (重量比)で成る弗酸水溶液で処理し、均質な不純物を含まない酸化膜を残存させることを特徴とする半導体の湿式洗浄方法にある。

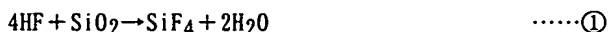
また、洗浄液をオーバーフローさせながら、順次清浄な前記弗酸溶液を追加すると効果的である。

さらにはまた、酸化膜をさらに均質化させるべく、前記弗酸溶液による洗浄の後に硝酸(HNO₃)若しくは、過酸化水素水(H₂O₂)あるいは、これらに類する酸化力のある液、ガスたとえば、オゾンを用いた洗浄工程を追加しても良い。

〔作 用〕

本発明による洗浄方法は、シリコンウエハ表面に形成される均一な酸化膜を全て除去することなく、最表面のみを除去して、表面のパーティクル、金属不純物等の汚染物を除去することを特徴とする。

このメカニズムを推定すると第8図のようにモデル比される。弗酸は、シリコン表面上の酸化膜、すなわちSiO₂に対して通常、以下の①式に表わされる強いエッチング作用がある。



先にあげた従来技術ではこの強いエッチング作用のためにウエハ上の酸化膜を全て取り去つてしまいその結果活性なSi表面である疎水面を露呈するに至る(第8図I)。また、半親水面といわれるものは、活性なSi表面

4

と残留あるいは、再形成された酸化膜面を持つものと考えられる(第8図II)。この両者とも、活性Si表面をもつために空気中のパーティクル12を吸着させるものと推定される。これに対して、本発明による洗浄方法では、ウエハ上の酸化膜の一部表層を除去するために留め、活性Si表面を露出させないため、酸化膜表層部の濃い金属不純物帯域のみを除去し、表面金属濃度を下げると共に、パーティクル吸着のない清浄なSi表面を形成させることができる(第8図III)と考えられる。

また、本発明方法を実施するに好適な洗浄装置は、洗浄液中の弗酸濃度の安定化のために、洗浄原液と純水とを、洗浄槽前まで別ラインにより流量調節して輸送し、アスピレータで合流させ、混合状態で所定濃度にしつつ、連続的に洗浄槽に供給することが好ましい。

本発明において弗酸水溶液の弗酸濃度範囲を限定するのは、次の理由によるものである：

自然酸化膜厚は初期において、3-10Å、最終的に十数Åである。この様な酸化膜を数%のオーダのHF水溶液で洗浄すると、2、3秒以内で半親水領域に達し、酸化膜の残存厚みを制御しそして均質な膜を得ることは困難である。本発明の0.1%〔純水/HF水溶液比=10³〕のHF水溶液で洗浄すると、半親水領域に達するまでに60秒かかるが、酸化膜の残存厚みを容易に制御できそして均質な膜を得ることができる。以上より少なくとも0.1%以下の濃度のHF水溶液を用いることによつて、制御可能な良質な残存酸化膜を得ることができる。よつて、上記理由により低濃度のHFを用いれば良いが、反面不純物の除去効果が落ちてくる。しかしながら、0.0001%〔純水/HF水溶液比=10⁶〕の濃度で原ウエハの酸化膜中に存在していたアルミニウム含有濃度 3.2×10^4 及び鉄含有濃度 1.4×10^3 (双方の濃度はSIMSによるSi相対強度比)は5分間の処理により、アルミニウム含有濃度は 1.3×10^4 及び鉄含有濃度は 0.9×10^3 と半減していることが分かる。更に長時間処理すれば金属不純物の除去率は更に向上する。これらの値から0.0001%のHF濃度は十分実用性のあるまた更に0.00001%の薄いHF水溶液においても、除去効果はあることが推定できるが今実験では確かめていない。これまでの実験より、少なくとも、0.0001%から0.1%の濃度のHF水溶液を用いることによつて酸化膜の厚みを制御し、均質化しそして不純物量を削減することができる。

以下の実施例で従来法とは、公知のRCA洗浄やSC-1洗浄において、過酸化水素にアンモニアと水を加えた洗浄液にウエハを浸漬して汚染物を分解除去し、純水によりすすぎを行う方式であり、この方式を第4図および第5図では、洗浄液中HF濃度0(ゼロ)として図示してある。

〔実施例1〕

第6図は本発明方法を実施するに好適な洗浄装置の一例を示す模式図である。

(3)

5

図中符号1は洗浄槽でテフロン製ビーカー、2は洗浄原液供給ライン、3は純水供給ライン、4、4'は流量調節弁、5はアスピレータである。

流量調節弁4、4'でそれぞれ流量調節され、原液供給ライン2から毎分1mlで送られてくる1%弗酸原液と、純水供給ライン3から毎分10ℓで送られて純水とが、アスピレータ5で合流して、混合され、重量混合比 純水 (H₂O) / 弗酸 (HF) = 10⁶ (弗酸濃度1ppm) の洗浄液として、洗浄槽に連続的に供給される。洗浄液は、常時清浄に保つため、洗浄槽からオーバーフローさせる。

第6図の装置を用いて、シリコンウエハ6を5分間洗浄した。その後、水洗して乾燥した。

さらに、同じ方法にて、洗浄原液の流量のみを毎分10ml [H₂O/HF=10⁵ (弗酸濃度10ppm)、毎分100ml [H₂O/HF=10⁴ (弗酸濃度100ppm) と変えたものについて、洗浄実験を行なった。

その結果、シリコンウエハ上のパーティクル及び、表面金属濃度は各々第4図、第5図に示す通り、いずれも従来以上の洗浄効果があつたが、とくに純水10ℓに対し、1%弗酸洗浄原液10mlの混合比率、すなわち、純水 (H₂O) / 弗酸 (HF) = 10⁵ (弗酸濃度10ppm)、において最良の品質が得られることがわかつた。

なお、第1図乃至第3図中の〔実施例1〕は、この弗酸濃度10ppmのときの値をプロットした。

〔実施例2〕

実施例1の純水 (H₂O) / 弗酸 (HF) = 10⁵にて洗浄したウエハを、過酸化水素水 [H₂O₂] を純水にて5%に調整した別の洗浄槽中に5分間浸し、その後、ウエハを水洗し、乾燥した。

〔実施例3〕

実施例1の純水 (H₂O) / 弗酸 (HF) = 10⁵にて、洗浄したウエハを、硝酸 [HNO₃] を純水にて、30%に調整した別の洗浄槽中に5分間浸し、その後、ウエハを水洗し、乾燥した。

なお、上記3つの実施例による汚染除去の様子は、第1図乃至第3図に示した。

〔発明の効果〕

6

本発明によれば、第1図のごとくウエハ上パーティクルを従来法と同様に保ちながら、かつ第2図のごとくウエハ表面上金属の除去が顕著となる。

また、第3図のごとく、別の評価品質である酸化膜耐圧評価においても、従来品と同等であるが、さらに、硝酸 [HNO₃]、若しくは、過酸化水素水等の酸化力のある液、ガス等の洗浄工程を追加することにより均質な酸化膜を形成させ、さらに酸化膜耐圧特性向上に効果があつた。

また、洗浄槽の前で、アスピレータにより原液と純水とを連続的に混合して、洗浄液に調製し、これを洗浄槽に供給する方式とすると、洗浄液中の弗酸濃度の変動に逐次対応が可能で、洗浄液濃度を安定して一定に保つことができる。あるいは、濃度を変化させたいときも原液供給ライン、純粋供給ラインとも流量制御可能なのであるから、直ちに変更ができる。

〔図面の簡単な説明〕

第1図は、従来洗浄法と本発明の洗浄方法とをシリコンウエハ上のパーティクル数で比較した図。

第2図は、従来洗浄法と本発明の洗浄方法とをシリコンウエハ上の金属濃度で比較した図。

第3図は、従来洗浄法と本発明の洗浄方法とをシリコンウエハの良品率で比較した図。

第4図は、洗浄液中の弗酸濃度と洗浄後のシリコンウエハ上のパーティクル数との関係を示す図。

第5図は、洗浄液中の弗酸濃度と洗浄後のシリコンウエハ上の金属濃度との関係を示す図。

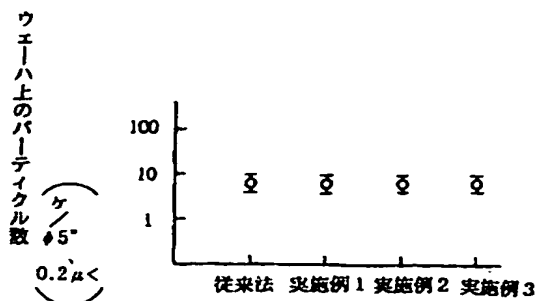
第6図は、本発明方法の実施に好適な洗浄装置の一実施例の模式図。

第7図は、弗酸溶液洗浄におけるシリコンウエハの面状態を表わす図。

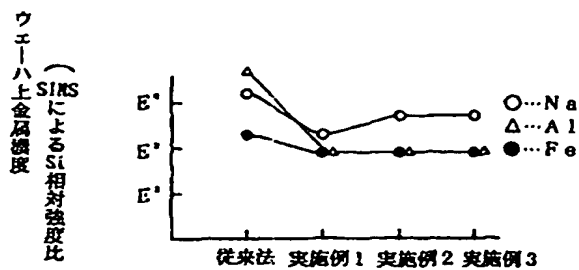
第8図は、シリコンウエハの弗酸溶液洗浄によるメカニズムを示す図。

1……洗浄槽、2……洗浄原液供給ライン、3……純水供給ライン、4、4'……流量調節弁、5……アスピレータ、6……シリコンウエハ、7……ポンプ、8……フィルター、9……洗浄液、10……洗浄原液、11……金属不純物、12……パーティクル。

【第1図】

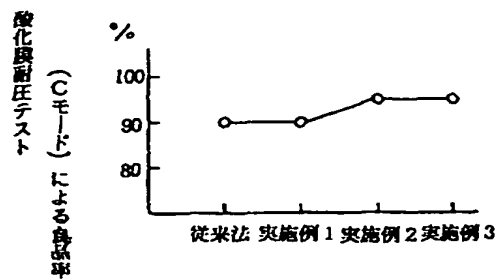


【第2図】



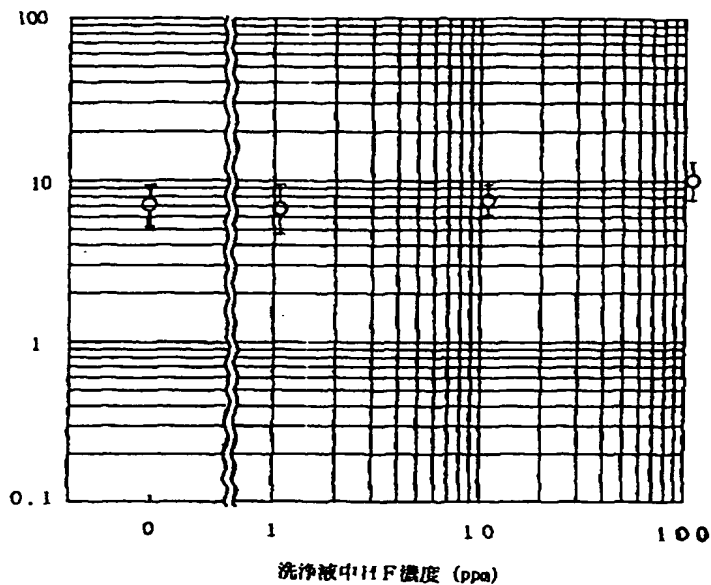
(4)

【第3図】

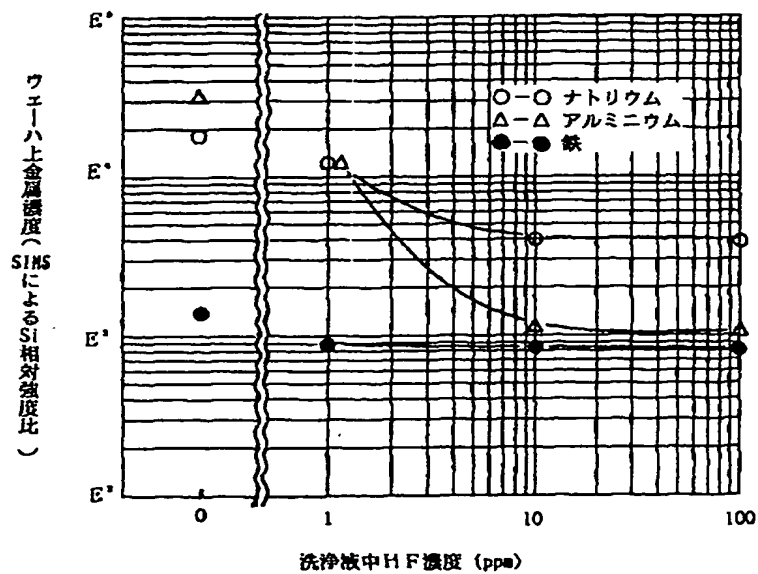


ウェーハ上のパーティクル数
($\phi 5''$
 $0.2\mu <$)

【第4図】

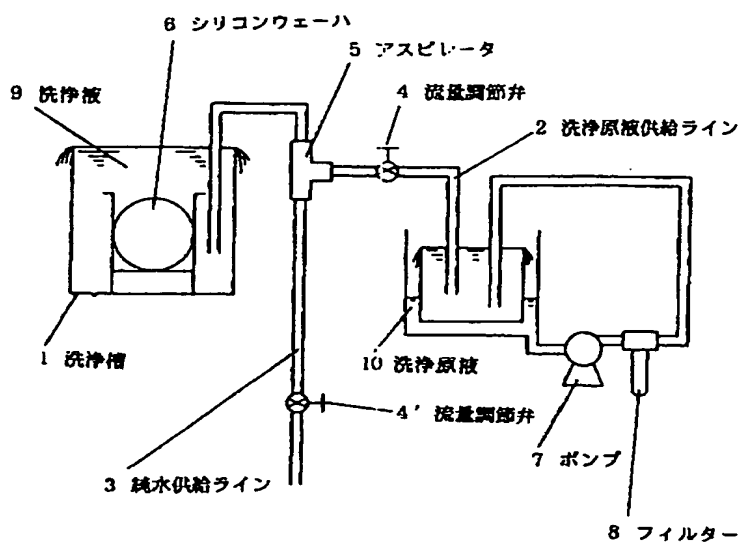


【第5図】

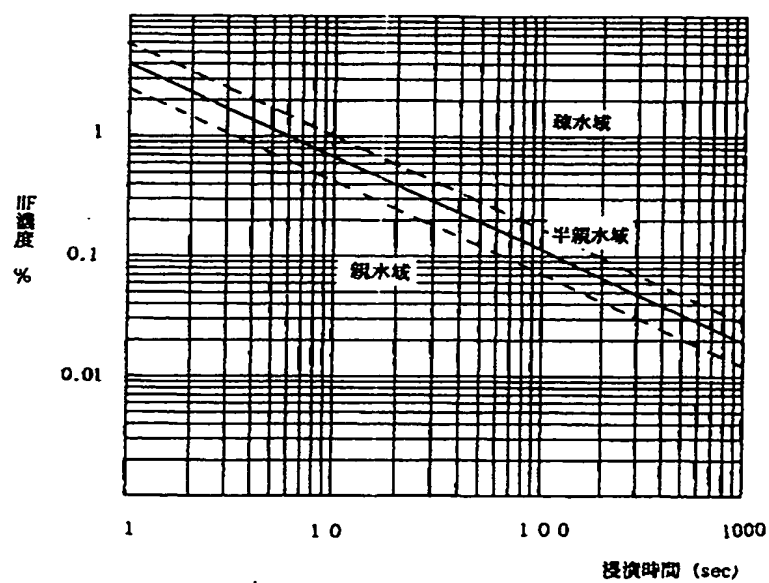


(5)

【第6図】

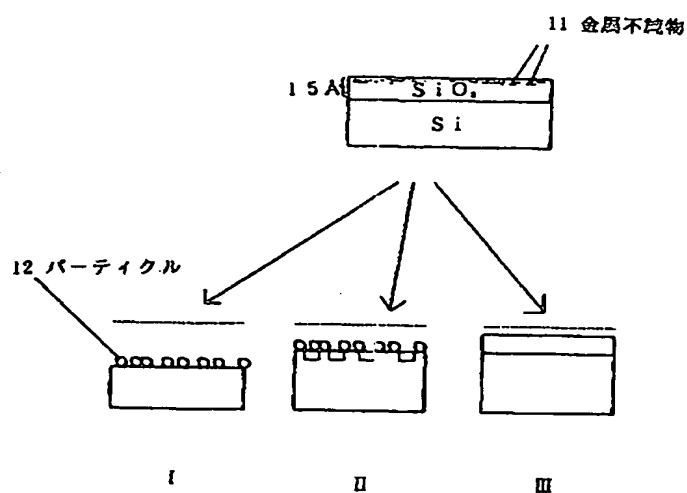


【第7図】



(6)

【第8図】



フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 昭62-198127 (J P, A)